Zur Kenntniss

der

chlor- und amidochromsauren Salze.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Simon Loewenthal

aus Rothenburg a/Tauber in Bayern.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1893.

Referent: Herr Professor Dr. **Michaelis.**

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0107

Zur Kenntniss der chlor- und amidochromsauren Salze.

Im Jahre 1833 fand Peligot[1]), dass eine mit Salzsäure versetzte, erhitzte Lösung von saurem chromsauren Kali beim Erkalten ein Salz auskrystallisieren liess, das die Elemente der Chromsäure, ferner Chlor und Kalium in sich schloss. Dieses Salz, vollständig einheitlicher Natur, leicht erhältlich in grossen, gelbroten ganz luftbeständigen Krystallen des monoklinen Systems, gab bei der Analyse die Formel $CrO_3 \cdot KCl$ und wurde danach von Peligot angesprochen als „chromsaures Chlorkalium". In ähnlich einfacher Weise erhielt Peligot das erwähnte Salz, wenn er die Komponenten desselben in anderer Weise auf einander einwirken liess. Direktes Zusammenbringen salzsäurehaltiger Chlorkaliumlösung mit freier Chromsäure, letztere beide in gleichen Atomverhältnissen, oder aber Vermischen gesättigter Metallchloridlösung mit Chromacichlorid ergaben genau dieselbe Verbindung. Nach der zuletzt angedeuteten Reaktion, deren Mechanismus er sich so erklärt, dass die aus dem Chromacichlorid durch das Wasser abgespaltene Chromsäure mit dem Chlorkalium zusammenträte, stellte er dann sofort auch die analogen, an Stelle

[1]) Peligot, Ann. d. chim. et phys. 52. 267.

des Kaliums die Radikale Natrium, Ammonium, Calcium, Magnesium enthaltenden Verbindungen her; es misslang die Darstellung der Baryum- und Strontium-Verbindungen.

Analysen finden sich nur von Kalium- und Ammoniumsalz, die übrigen sind als diesen in Zusammensetzung und Eigenschaften analog aufgeführt. — Es ist nicht uninteressant, der theoretischen Vorstellung hier zu gedenken, die sich Peligot über die Constitution der in Frage stehenden Verbindungen macht. Ausgehend von den Analogien zwischen den elektronegativen Elementen Sauerstoff und Chlor, betrachtet er, wie bereits oben gesagt, die Salze als chromsaure Metallchloride, also als Chromsäuresalze, in welchen das Metallchlorid als Base fungiert. Er sieht sie an als Typus einer neuen Art von Salzen, in denen der Sauerstoff des basischen Radikals RO (O = 8) durch Chlor ersetzt sei, ohne dass dadurch die Fähigkeit dieses Atomcomplexes, auf Säure absättigend zu wirken, sich wesentlich geändert hätte.

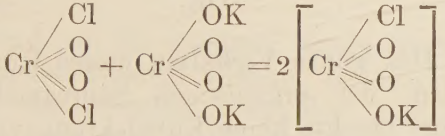
25 Jahre nach Peligot kam Geuther[1]) gelegentlich einiger Beobachtungen über die Acichloride des Chroms, Wolframs und Molybdäns auf die Constitution des Peligot'schen „chromsauren Chlorkaliums" zurück. Er beobachtete die glatte Bildung desselben beim Zusammenbringen von je einem Molekül Chromacichlorid und neutralem Kaliumchromat, letzteres gelöst in mit Salzsäure oder Essigsäure angesäuertem Wasser, und erklärte daraufhin das Salz als direktes Additionsprodukt von einem Molekül Chromacichlorid und einem Molekül neutralem Chromat, entsprechend der Formel:

$$CrO_2Cl_2 \cdot K_2CrO_4$$[2]).

[1]) Ann. Chem. Pharm. 106. 239 (1858).

[2]) Die hier gegebene Formel entspricht den heutigen Ansichten über die Molekulargrösse des Chromacichlorids. Geuther

Es ist leicht erkennbar, nach welcher Richtung hin sich die theoretische Auffassung gegenüber derjenigen Peligot's verschoben hat. Wenn sich noch nicht angedeutet findet, dass die fragliche Reaktion auch im Sinne der Formelgleichung:



hätte verlaufen können, so wird doch jetzt das Chlor nicht mehr, wie bei Peligot, mit Kalium, sondern vielmehr mit dem Chromatom als in unmittelbarem Zusammenhang stehend angesehen.

Als direkte Derivate des Chromylchlorids, als Metallverbindungen der gechlorten Chromsäure fasste endlich Heintze[1]) 1871 die Peligot'schen Salze auf, indem er zugleich versuchte, zur Begründung dieser Ansicht unter Benutzung der im Bereich der organischen Chemie inzwischen ausgebildeten und häufig verwendeten Methoden die Umwandlung des mit dem Kalium verbundenen Säurechloridrestes in einen Säureamidrest zu bewerkstelligen. Dies gelang ihm vollständig. Wurde das „chromsaure Chlorkalium" Peligot's, suspendiert in einem indifferenten Lösungsmittel, wasserfreiem Aether, der Wirkung eines Stromes trockenen Ammoniaks ausgesetzt, so ging die Farbe des Salzes aus rotgelb in schwefelgelb über und der wässerige Auszug der Reaktionsmasse lieferte

---

selbst legt dem Salz eine dreifach grössere Molekularformel bei, im Anschluss an die Berzelius'sche Auffassung des Chromacichlorids als einer Verbindung von Chromchlorid mit Chromsäureanhydrid, eine Auffassung, die durch die von Binneau und Walther ausgeführten Messungen der Dampfdichte des Chromacichlorides hinfällig geworden ist.

[1]) Heintze, Journ. pr. Chem. N. F. 4 211 (1871).

eine wohlkrystallisierte Verbindung, deren Analyse genau auf die Formel:

$$\begin{matrix} & \diagup NH_2 \\ CrO_2 & \\ & \diagdown OK \end{matrix}$$

stimmte. Das ganze Verhalten dieses Körpers entsprach dem der organischen Säureamide. Kalte Natronlauge brachte keine Entwicklung von Ammoniak hervor, erst längeres lebhaftes Kochen setzte letzteres in grossen Mengen in Freiheit. Ebenso wurde die Amidogruppe als Ammoniak abgespalten durch Erhitzen des Salzes mit Wasser im Druckrohr, indem sich unter gleichzeitiger Aufnahme der Elemente des Wassers und Bildung des Dichromates im Sinne der Gleichung:

$$2\left(\begin{matrix} NH_2 \\ CrO_2 \\ OK \end{matrix}\right)+H_2O = Cr_2O_5(OK)_2+2\,NH_3$$

die ursprüngliche Säure regenerierte. Endlich liess die charakteristische Reaktion, welche organische Amide mit salpetriger Säure einzugehen pflegen, auch hier nicht im Stich; gemäss dem Schema:

$$2\left(CrO_2\begin{matrix} NH_2 \\ OK \end{matrix}\right)+N_2O_3 = Cr_2O_5(OK)_2+2\,H_2O+4\,N$$

wurde durch letztere, wiederum unter Bildung von Dichromat, der gesammte Stickstoff der Amidogruppe als Gas in Freiheit gesetzt. Es unterlag somit keinem Zweifel, dass es sich hier um das Kaliumsalz einer amidierten Säure handelte, und damit war auch rückwärts die Berechtigung dargethan, die Peligot'schen Verbindungen als Salze einer chlorierten

Chromsäure, als Chlorochromate der allgemeinen Form:

aufzufassen.

Während so die Stellung dieser Verbindungen im chemischen System geklärt erschien, war die Kenntniss der einzelnen, zu den beiden Reihen gehörigen Körper noch recht mangelhaft. Wie bereits oben erwähnt, hatte Peligot von den Chlorochromaten nur das Kalium- und Ammoniumsalz analysiert, die anderen von ihm dargestellten Körper aber ohne nähere Angaben ihrer Eigenschaften lediglich namentlich aufgeführt; von den Amidochromaten hatte Heintze nur das Kaliumsalz hergestellt und eingehend untersucht. Das Fehlende, wenigstens für die Chlorochromate, zu ergänzen, unternahm Praetorius[1]) in einer ausführlichen, im Jahre 1880 veröffentlichten Arbeit. Zur Darstellung der einzelnen chlorchromsauren Verbindungen benutzte er teils die von Peligot vorgeschlagenen Methoden, teils wandte er die oben berührte Geuther'sche Reaktion[2]) an, teils änderte er letztere, besonders behufs Darstellung der sonst nicht erhältlichen Verbindungen der alkalischen Erden, dahin ab, dass er die Einwirkung in Eisessiglösung unter Zusatz eines Ueberschusses von Chromsäureanhydrid vor sich gehen liess.

Folgendes Schema dürfte am besten eine Uebersicht gewähren über sämmtliche Methoden und die mit Hülfe derselben erhaltenen Chlorochromate.

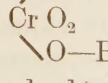
---

[1]) Praetorius, Ann. d. Chemie, 201, 1 (1880).

[2]) In der Originalarbeit von Praetorius ist des Umstandes, dass Geuther zuerst auf diese Darstellung hinwies, nicht gedacht.

Methode.	Urheber der Methode.	Nach derselben dargestelltes Chlorochromat.
I. Einwirkung von Salzsäure auf Dichromat in wässriger Lösung.	Peligot	K (Peligot)
II. Einwirkung von Metallchlorid auf Chromsäureanhydrid in wässriger Lösung.	Peligot	K (Peligot)
III. Einwirkung von Chromacichlorid:		
1. auf Metallchloride in wässriger Lösung	Peligot	Na, NH_4, Mg, Ca (Peligot)
2. auf Chromate:		
a. in wässriger Lösung	Geuther	K (Geuther) Na, Ni, Co, Zn (Praetorius)
b. in Eisessig-Lösung unter Zusatz von freier Chromsäure.	Praetorius	Ca, Ba, Sr (Praetorius)

Mit Hülfe dieser Verfahrungsweisen erhielt und beschrieb Praetorius eingehend 10 Salze der Chlorchromsäure; zu diesen kommt noch eine von ihm gefundene wohlkrystallisierte Verbindung, die nach der Formel:



zusammengesetzt und als „chlorchromsaures Chlorbaryum“ bezeichnet, den Typus einer neuen bis jetzt noch nicht näher untersuchten Körperklasse bilden dürfte.

Weitere Einzelheiten der Praetorius'schen Arbeit zu besprechen, wird sich in dem folgenden experimentellen Teile noch Gelegenheit finden.

Zweck der von mir angestellten im Nachstehenden beschriebenen Versuche war ursprünglich, einen

wenn auch bescheidenen Beitrag zu liefern zur Kenntniss der seit ihrer Auffindung durch Heintze bis jetzt noch nicht weiter bearbeiteten Amidochromate; es ist aber selbstverständlich, dass bei dieser Gelegenheit auch dem Ausgangsmaterial, den chlorchromsauren Salzen, näher getreten werden musste. Es finden sich also auch über diese Beobachtungen, die teilweise die Praetorius'schen Angaben bestätigen, teils von denselben in einzelnen Punkten abweichen; endlich ist es mir bei einigen Verbindungen, teils der Reihe der chlorchromsauren, teils der der amidochromsauren Salze angehörig, durch das freundliche Entgegenkommen des Herrn Dr. Fock möglich gewesen, die äusseren Eigenschaften derselben durch krystallographische Beschreibung festzulegen.

Die erhaltenen Resultate zerfallen in zwei Gruppen:

I. Chlorochromate.
II. Amidochromate.

I. Chlorochromate.

Chlorchromsaures Ammonium.

Wie in der Einleitung angeführt, hat Peligot neben dem chlorchromsauren Kalium auch schon die entsprechende Ammoniumverbindung hergestellt und analysiert. Er benutzte zu diesem Zwecke Chromacichlorid, das er auf wässerige Salmiaklösung einwirken liess. In gleicher Weise gewann auch ich das Salz, von dem ich nachfolgend noch eine kurze Beschreibung und Analyse gebe.

Eigenschaften: Das Salz ist von leuchtendroter Farbe und löst sich in Wasser unter eigentümlich knisterndem Geräusch. Aus concentrierten Lösungen erfolgt Ausscheidung ziemlich gut ausgebildeter Krystalle. Beim mässigen Erhitzen schmilzt das chlorchromsaure Ammonium und erstarrt zu einer roten Masse.

Analyse: Die Analyse dieser Chromate ist im Wesentlichen immer die gleiche. Das Ammoniak wurde in Salmiak übergeführt durch Kochen der Substsnz mit Kalilauge und Einleiten des entwickelten Gases in Salzsäure. Zur Salmiaklösung wurde Platinchlorid im Ueberschusse gegeben, dieselbe eingedampft und mit Aetheralkohol extrahiert. Das restierende Ammoniumplatinchlorid wurde gewogen und daraus das Ammoniak berechnet.

Eine andere Lösung diente zur Bestimmung des Chlors als Silberchlorid mittelst Silbernitrat.

Das Chrom wurde mit Ammoniak als Chromhydroxyd in der Wärme gefällt und als Chromoxyd gewogen.

Bestimmung des Ammoniaks:

Angewandte Substanz: 0,4495 g.
Gefunden: 0,2850 g. $(NH_4)_2PtCl_6$.
enthält: 0,0467 g. NH_3

Bestimmung des Chlors:

Angewandte Substanz: 1,9100 g.
Gefunden: 1,7070 g. AgCl,
enthält: 0,4222 g. Cl.

Bestimmung des Chroms:

Angewandte Substanz: 1,9100 g.
Gefunden: 0,9618 g. Cr_2O_3,
entspricht: 1,2635 g. CrO_3.

Berechnet für $(NH_4)ClCrO_3$:		Gefunden:
NH_4	11,69	13,30
Cl	23,05	22,14
CrO_3	65,26	66,15
	100,00	101,59.

Chlorchromsaures Lithium.

Dieses Salz ist bis jetzt nicht dargestellt worden.

Ich gewann es nach der bereits in der Einleitung kurz angegebenen Methode von Geuther durch Einwirkung von Chromacichlorid auf Lithiumchromat in wässriger Lösung. Die Mischung wurde mit etwas Eisessig angesäuert und das Ganze in ein Eisgemenge zur Krystallisation gestellt. Nach einiger Zeit schied sich eine rote, krystallinische Masse aus, welche auf Thonplatten getrocknet wurde. Behufs weiterer Reinigung wurden die Krystalle in mit Salzsäure angesäuertem Wasser gelöst, die Lösung auf ein kleines Volumen eingeengt und im Exsiccator dem Verdunsten überlassen. Durch mehrmaliges, in dieser Weise vorgenommenes Umkrystallisieren gewann man endlich die reine Verbindung.

Eigenschaften: Die Farbe des Salzes ist gelbrot, aus concentrierten Lösungen scheidet es sich in glänzenden blätterigen Krystallen ab. Es schmilzt bei ziemlich niederer Temperatur zu einer rotbraunen Masse. In Wasser ist es leicht löslich. Seine krystallographischen Eigenschaften sind nach den Untersuchungen von Herrn Dr. Fock folgende:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}1589 : 1 : ?$$

$$\beta = 64^{0}\ 50'.$$

Beobachtet ferner:

$a = \{100\}\infty\bar{P}\infty$, $m = \{110\}\infty P$ und $c = \{001\}oP$.

Die Krystalle bilden dünne, nach der Vertikallage verlängerte Tafeln. Als Randflächen wurden in der Regel nur diejenigen des Prismas beobachtet, an einzelnen Individuen fand sich aber auch die Basis.

	Beobachtet:	Berechnet:
a : m = (100) : (110) =	46° 22′	—
a : c = (100) : (001) =	64° 50′	—
m : c = (110) : (001) =	72° 40′	72° 56′

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Durch das Orthopinakoid a tritt eine Axe scheinbar um ca. 25° geneigt gegen die zugehörige Normale im stumpfen Winkel β aus.

Analyse: Die Bestimmung der Chromsäure erfolgt in bekannter Weise als Chromoxyd, nur wurde die vorhergehende Reduktion mit schwefliger Säure unter Zusatz von Schwefelsäure vorgenommen.

Im Filtrate des Chromhydoxyds fand sich das Lithium als Lithiumsulfat. Es wurde als solches nach dem Eindampfen zur Trockne und gelindem Glühen gewogen.

Das Chlor bestimmt man in einer besonderen Lösung als Silberchlorid, gleichfalls nach vorheriger Reduktion mit schwefliger Säure.

Bestimmung der Chromsäure:

Angewandte Substanz: 0,7265 g.
Gefunden: 0,3970 g. Cr_2O_3,
entspricht: 0,5215 g. CrO_3.

Bestimmung des Lithiums:

Angewandte Substanz: 0,7265 g.
Gefunden: 2,3574 g. Li_2SO_4,
enthält: 0,30005 g. Li.

Bestimmung des Chlors:

Angewandte Substanz: 0,8450 g.
Gefunden: 0,8258 g. AgCl.
enthält: 0,2043 g. Cl.

Berechnet für $LiClCrO_3$:		Gefunden:
Li	4,896	4,13
Cl	24,825	24,17
CrO_3	70,279	71,78
	100,000	100,08

Chlorchromsaures Magnesium.

Dieses Salz wurde sowohl von Peligot wie auch von Praetorius dargestellt. Peligot erwähnt am Schlusse seiner Abhandlung, dass er durch Behandeln einer gesättigten Magnesiumchloridlösung mit Chromacichlorid dasselbe gewonnen habe. Praetorius hingegen erhielt es folgendermassen: Er brachte beliebige Mengen von kohlensaurer Magnesia, fester oder in Wasser gelöster Chromsäure und verdünnte, reine Salzsäure unter Anwendung mässiger Wärme zusammen. Es muss hierbei darauf geachtet werden, dass die Chromsäure im Ueberschuss in der Lösung vorhanden ist und letztere sehr stark eingedampft wird. Das Salz wurde von der anhaftenden Mutterlauge mit Hülfe poröser Thonplatten getrennt.

Es wurden nun, da Praetorius nicht angiebt, ob die Peligot'sche Methode ihm beim Magnesiumsalz etwa keine guten Resultate geliefert habe, einige Versuche angestellt, um über die Brauchbarkeit letzterer in's Klare zu kommen. Eine concentrierte gesättigte Magnesiumchloridlösung wurde mit Chromacichlorid versetzt, es schied sich kein Salz aus. Hierauf wurde beim Vermischen Wärme angewandt, es trat sofort eine Zersetzung ein. Erst als das Gemenge in eine Kältemischung gebracht wurde, schieden sich nach längerer Zeit, während fortdauernd

geschüttelt wurde, Krystalle von rotgelber Farbe aus. Die quantitative Analyse ergab, dass sich das chlorchromsaure Magnesium gebildet hatte.

Analyse: Das Chrom wurde in der wässrigen Lösung auf die gewöhnliche Art bestimmt und als Chromoxyd gewogen.

Im Filtrat wurde die Magnesia in bekannter Weise als Magnesiumpyrophosphat bestimmt und gewogen.

Zur Chlorbestimmung wurde eine gewisse Menge Substanz in essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff reduziert und nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs mit Silbernitrat das Chlor in gewöhnlicher Weise gefällt und gewogen.

Bestimmung von Mg und CrO_3:

Angewandte Substanz: 1,8125 g.
Gefunden: 0,5344 g. Cr_2O_3
„ 0,4625 g. $Mg_2P_2O_7$.
entspricht: 0,7886 g. CrO_3
„ 0,0999 g. Mg.

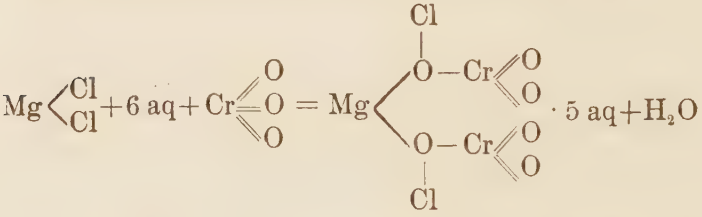
Bestimmung des Chlors:

Angewandte Substanz: 1,8125 g.
Gefunden: 1,1214 g. AgCl,
enthält: 0,2772 g. Cl.

Berechnet für $MgCl_2(CrO_3)_2 \cdot 9\,H_2O$:		Gefunden:
Mg	5,241	5,52
Cl	15,502	15,48
CrO_3	43,886	42,23
H_2O	35,371	35,77
	100,000	100,00.

Nachdem dieses Verfahren ein günstiges Resultat gegeben hatte, wurden auch einige Versuche angestellt zur Erprobung der von Praetorius angegebenen und angewandten Methode. Anstatt des von ihm

benützten Gemisches aus Magnesiumcarbonat und Salzsäure nahm man direkt eine concentrierte, wässerige Magnesiumchloridlösung, die mit entsprechender Menge fester Chromsäure und, um die beim Mischen der Körper stets auftretende Chlorentwicklung zu verhindern, einer geringen Menge Eisessig versetzt wurde. Nach der Gleichung:



bildete sich auch wirklich beim Einstellen des Gemisches in eine Kältemischung das gesuchte Magnesiumchlorochromat.

Hierbei trat jedoch eine eigenthümliche Erscheinung auf.

Während ich, wie oben angeführt, beim Arbeiten nach der Peligot'schen Methode unter Verwendung von Chromacichlorid ein Salz mit 9 Molekülen Krystallwasser erhielt, also von demselben Wassergehalt, wie es Praetorius beim Zusammenbringen von Magnesiumcarbonat, Salzsäure und Chromsäure bekommen hatte, ergab sich bei Anwendung des zuletzt beschriebenen Verfahrens eine Verbindung, die, wie die später angeführte Analyse zeigt, nur 5 Moleküle Krystallwasser in sich schloss. Die näheren Umstände, unter welchen sich diese verschiedenen Verbindungen bilden, genau festzustellen, ist sehr schwierig bei den starken Konzentrationen, die man zur Erzielung dieser leicht löslichen Körper anwenden muss; dass die nicht einmal sehr grosse Menge Eisessig in diesem Falle wasserentziehend

gewirkt hätte, ist zwar nicht ausgeschlossen, jedoch auch nicht gerade mit Bestimmtheit anzunehmen.

Eigenschaften: Das chlorchromsaure Magnesium ist rot bis rotbraun gefärbt Sein Krystallwasser giebt es im Exsiccator über Schwefelsäure ab und backt hierbei zu einer braunen Masse zusammen. In Wasser ist es leicht löslich. Beim Erhitzen schmilzt es bei mässiger Wärme. Das Salz selbst ist ziemlich hykroskopisch. Auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus saurer Lösung erhielt ich keine grösseren und gut ausgebildeten Krystalle, weswegen von einer krystallographischen Untersuchung Abstand genommen werden musste.

Analyse: Die wässerige Lösung wurde mit verdünnter Salpetersäure stark angesäuert, mit Silbernitrat versetzt, das gebildete Chlorsilber geschmolzen und gewogen.

Das mit Salzsäure und Alkohol versetzte Filtrat gab beim Erhitzen eine Ausscheidung von Silber. Das Filtrat hiervon lieferte, nach der Verdünnung mit Wasser und Zusatz von Ammoniumchlorid, mit Ammoniak das Chrom als Chromoxyd.

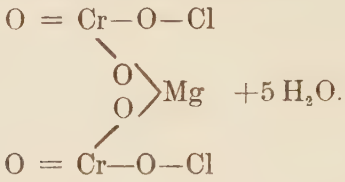
In dem Filtrate des Chromoxyds wurde das Magnesium als Magnesiumammoniumphosphat gefällt und als Pyrophosphat gewogen.

Angewandte Substanz: 0,49695 g.

Gefunden: 0,4020 g. AgCl
„ 0,1930 g. Cr_2O_3
„ 0,1220 g. $Mg_2P_2O_7$,

entspricht: 0,9950 g. Cl
0,0263 g. Mg
0,2535 g CrO_3..

Die Formelberechnung ergab für



	Theorie:	Versuch:
Mg	6,22	5,9
CrO_3	52,07	52,7
Cl	18,39	20,2
H_2O	23,32	21,2
	100,00	100,0.

Die Versuche, das Salz zu entwässern, werden bei der Beschreibung des amidochromsauren Doppelsalzes des Magnesiums näher angegeben.

Chlorchromsaures Zink.

Diese Verbindung wurde zuerst von Praetorius dargestellt und zwar durch Zusammenbringen einer bestimmten Menge kohlensauren Zinks mit einer konzentrierten wässerigen Chromsäurelösung und der berechneten Menge Chromacichlorid. Es wurde nun der Versuch gemacht, das Zinksalz analog wie das Magnesiumchlorochromat mit 5 Molekülen Krystallwasser darzustellen. Eine konzentrierte Zinkchloridlösung wurde in einem Eisgemenge mit der berechneten Menge fester Chromsäure unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig versetzt. Es schied sich ein Salz aus von schön gelbroter Färbung, welches auf porösen Thonplatten getrocknet wurde. Ein Umkrystallisiren des erhaltenen Salzes war unmöglich, weil sich die Lösung unter dem Exsiccator zersetzte. Es musste

also das direkt erhaltene Salz zur Analyse verwendet werden.

Analyse: Das Zink wurde als Zinkhydroxydcarbonat gefällt und als Zinkoxyd nach dem Glühen gewogen.

Im Filtrate wurde das Chrom nach der Reduktion mit schwefliger Säure in bekannter Weise als Chromoxyd bestimmt.

In einer besonderen Substanzmenge wurde das Chlor nach der Reduktion mit schwefliger Säure als Silberchlorid gefällt und gewogen.

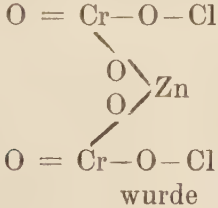
Bestimmung des Zinks und Chroms:

Angewandte Substanz: 0,5755 g.
Gefunden: 0,0960 g. ZnO.
„ 0,1810 g. Cr_2O_3,
enthält: 0,0770 g. Zn.
entspricht: 0,2377 g. CrO_3.

Bestimmung des Chlors:

Angewandte Substanz: 0,5360 g.
Gefunden: 0,3130 g. AgCl,
enthält: 0,0767 g. Cl.

Für die Formel: $ZnCl_2(CrO_3)_2 \cdot 9\,H_2O$



wurde

berechnet:		gefunden:
Zn	13,56	13,38
CrO_3	41,77	43,30
Cl	14,75	14,31
H_2O	29,92	31,01
	100,00	100,00

Wie die Analyse zeigt, besitzt der äusserlich vollständig einheitliche Körper einen Wassergehalt von 9 Molekülen. Es ist dies eigenthümlich, weil das Salz auf anscheinend ganz gleiche Art bereitet war, wie das oben aufgeführte Magnesiumchlorochromat, welches sich mit 5 Molekülen Krystallwasser abschied. Vielleicht würde unter anderen, etwas abgeänderten Versuchsbedingungen auch die wasserärmere Verbindung zu erhalten sein; trotz vielfacher Bemühung ist mir dies aber nicht gelungen.

Der Wassergehalt wurde aus der Differenz bestimmt.

Eigenschaften: Das Zinkchlorochromat ist von gelbroter Farbe, kleinkrystallinisch. Bei Versuchen, dasselbe zwecks Gewinnung grösserer Krystalle umzukrystallisieren, zersetzt es sich. Es löst sich in Wasser und Säuren leicht und ist sehr hygroskopisch. Versuche, das Zinkchlorochromat zu entwässern, schlugen fehl; über Schwefelsäure im Exsiccator zersetzte es sich unter Chlorentwicklung. Beim schwachen Erhitzen im Verbrennungsrohr trat ebenfalls Zersetzung ein. Auch im Vacuumexsiccator zersetzte es sich. Es schmilzt bei ziemlich niedriger Temperatur.

In ähnlicher Weise, wie oben das Magnesiumsalz hergestellt wurde, versuchte ich dann noch die entsprechenden Verbindungen mit Baryum und Strontium aus Metallchlorid und Chromsäureanhydrid zu bereiten. Jedoch es ging mir wie seiner Zeit Peligot, der auch auf diesem Wege nicht zum Ziele gelangen konnte; trotz der mannigfachsten Abänderungen der Versuchsbedingungen bildete sich die gesuchte Verbindung nicht. Einwirkung von Chromacichlorid auf Baryum- und Strontiumchlorid in wässeriger Lösung hatte gleichfalls nicht den

gewünschten Erfolg; es scheint demnach, dass die Chlorochromate dieser beiden Basen nur auf dem von Praetorius zuletzt eingeschlagenen Wege, Einwirkung von Chromacichlorid auf Chromate in stark essig- und chromsäurehaltigem Lösungsmittel sich gewinnen lassen.

Die Darstellung noch weiterer Chlorochromate war für die Arbeit ohne Interesse, da die im Vorstehenden nicht besprochenen Verbindungen dieser Art bereits von Praetorius auf's Genaueste beschrieben und analysiert worden sind und dieselben infolge ihres Wassergehalts und ihrer leichten Zersetzbarkeit doch wenig Aussichten boten für die Möglichkeit einer Umwandlung in Amidochromate. Hierher gehören die Chlorochromate von Nickel, Cobalt, Natrium, Baryum, Strontium und Calcium.

Die Versuche zur Darstellung der Chlorochromate der dreiwertigen Elemente wurden bereits von Peligot als durchaus erfolglos bezeichnet und wurde deshalb auf deren Darstellung nicht weiter eingegangen.

II. Amidochromate.

Amidochromsaures Kalium.

Dieses Salz wurde, wie in der Einleitung besprochen, zuerst von Heintze dargestellt und ist die Darstellungsweise desselben typisch für die Gewinnung anderer Amidochromate. Wengleich bereits früher dies Verfahren kurz angedeutet ist, so dürfte hier doch noch eine ausführliche Mitteilung der Heintze'schen Versuche am Platze sein. Er verfuhr folgendermassen:

Zuerst glaubte er durch Einwirkung eines Stromes trockenen Ammoniaks auf das gepulverte Salz die gewünschte Substitution erzielen zu können. Allerdings war durch die sofort eintretende Farbenveränderung von rot in braun die Wirkung deutlich erkennbar, aber zugleich backte das Pulver zusammen und nur durch öfteres Zerreiben der Masse und Wiederholen der Operation gelang es, den Prozess zu Ende zu führen. Nach längerem Einleiten des Ammoniaks unter gleichzeitigem kräftigen Schütteln entstand ein brauner Körper, bei einer Temperatur, die zwischen 30 und 40 ° C. schwankte. Das braune Pulver lieferte, in siedendem Wasser gelöst, schöne Krystalle, doch mit Natronlauge übergossen entwickeltendieselben kein Ammoniak und die qualitative Analyse ergab lediglich das Vorhandensein von Chrom,

Kalium und Sauerstoff. Es war also Chlor ausgetreten, jedoch nicht durch die Amidgruppe substituiert worden. Die Analyse des Körpers deutet auf die Zusammensetzung:

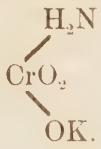
$$CrO_2OK$$
$$CrO_2$$
$$CrO_2OK.$$

Nach diesem Misserfolg versuchte Heintze das Kaliumchlorochromat in einer Flüssigkeit dem Ammoniakstrom auszusetzen, um dadurch dem Reagenz mehr Berührungspunkte darbieten zu können. Das Salz löst sich aber nur in Salzsäure, die der Natur der Sache nach ausgeschlossen war, ohne Zersetzung; von Wasser wird es sofort in Kaliumbichromat und Salzsäure zerlegt. Man musste unter diesen Umständen von einer Lösung absehen und sich mit einer Suspension begnügen. Zuerst wurde Alkohol angewendet, welcher jedoch, da das Salz sich leicht reduziert, sich als unbrauchbar erwies, auch Benzol, das zwar nicht oxydiert wird, war ungeeignet, da dasselbe zu wenig Ammoniak aufnimmt. Absolut reiner Aether, dargestellt durch mehrfaches Destillieren des käuflichen Aethers über geschmolzenem Kaliumkarbonat und Calciumchlorid und längeres Stehenlassen über metallischem Natrium, erwies sich endlich passend, als gegen Kaliumchlorochromat indifferentes Suspensionsmittel zu dienen.

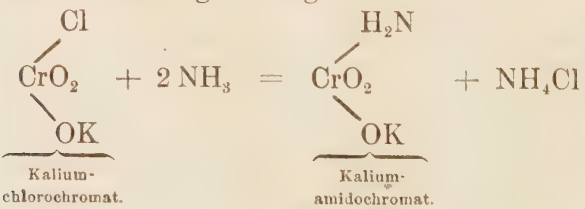
Das fein zerriebene Kaliumchlorochromat wurde in kleiner Menge in eine dreihalsige Flasche gebracht, in dem reinen Aether suspendiert und getrocknetes Ammoniakgas unter Umschütteln eingeleitet; je nachdem die Zersetzung fortschritt, trug man immer mehr neues Chlorochromat in kleinen Mengen ein. Um ein Verdunsten zu vermeiden, wurden mehrere Falschen angewendet und die letzte Flasche mit

einem Rückflusskühler verbunden. Das rotgelbe Chlorochromat ging nun unter Erhöhung der Temperatur zuerst in ein gelbes, dann in ein schwefelgelbes Produkt über. Nach mehrstündigem Einwirken des Ammoniaks blieb Alles in gut verschlossenen Flaschen noch 24 Stunden sich selbst überlassen. Nach Entfernung des Aethers durch Decantieren und Verdunstenlassen an freier Luft wurde der Rückstand mit Wasser extrahiert. Es trat Lösung ein unter Zurücklassung eines braunen unlöslichen Pulvers. Die rotgelbe Lösung wurde zur Krystallisation eingedampft und es schieden sich beim Erkalten granatrote Krystalle ab, welche mit Wasser rasch von der anhaftenden Mutterlauge befreit, getrocknet und zerrieben wurden.

Dieselben gaben in der Kälte, mit Natronlauge übergossen, keine Ammoniak-Entwicklung, aber beim Kochen entwickelte sich das Ammoniak in grossen Mengen. Nachdem das Salz durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt war, fand sich seine Zusammensetzung entsprechend der Formel:



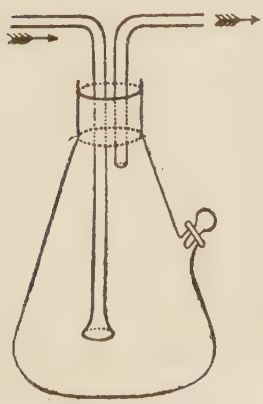
Der Prozess der Umsetzung hatte sich nach folgender Gleichung vollzogen:



Ausser dem amidochromsauren Kalium hat Heintze anderweitige Verbindungen der fraglichen

Säure nicht dargestellt. Ich habe nun mich bemüht, entsprechende Verbindungen mit anderen Basen zu erhalten und konnte bei dieser Gelegenheit auch an der von Heintze gegebenen Darstellungsmethode, wenn dieselbe auch im Grossen und Ganzen beibehalten wurde, doch einige kleine Verbesserungen anbringen. Nach vielen Versuchen wurden an Stelle der von Heintze angegebenen Woulf'schen Flaschen kleine Kolben der Erlenmayer'schen Form mit eingeschliffenem Stöpsel und seitwärts ebenfalls durch Schliffstöpsel verschliessbaren Tuben als Aufnahme-Gefässe für das Chlorochromat benutzt. Durch den seitlich an den Kolben befindlichen Tubus wurde sowohl der Aether als das Kaliumchlorochromat in einzelnen Portionen, je nach dem Fortgange des Prozesses, eingeführt, und es erwies sich diese Anordnung bequemer und zweckentsprechender, als die Eintragung von oben her.

Die Form der Erlenmeyerkolben gestattete eine vollständigere Gewinnung des erhaltenen Produktes, als dasselbe bei der cylindrischen Woulf'schen Flasche möglich war. Endlich war die das Ammoniakgas zuführende Röhre an ihrem unteren, im Kolben befindlichen Ende trichterförmig erweitert, um so Verstopfungen möglichst vorzubeugen.



Der ganze Apparat besteht demnach aus einem zu erhitzenden Kolben mit 30%igem wässerigen Ammoniak, einer leeren als Luftkühler dienenden Woulf'schen Flasche, 2 Türmen mit Kalk- und Natronstückchen zur Trocknung des Gases, einem System der vorher beschriebenen Erlenmeyer-Kolben (siehe Figur) und endlich einem Rückflusskühler zur Con-

densation des verdunstenden Aethers. Dieser Apparat wurde zur Darstellung aller Amidochromate benützt.

Krystallographische Messung des Kaliumamidochromats.

Da das Salz bis jetzt krystallographisch noch nicht beschrieben ist, so gebe ich hier die Resultate der von Herrn Dr. Fock freundlichst angestellten bezüglichen Untersuchung:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1 : 1{,}02832 : 1 : 1{,}7751.$$

$$\beta = 88^\circ\ 3'.$$

Beobachtet ferner:

$c = \{001\}oP$, $p = \{111\}-P$, $r = \{\bar{1}01\}+\bar{P}\infty$ und $o = \{\bar{1}11\}+P$.

Die Krystalle sind tafelförmig nach der Basis. Von den Randflächen herrscht gewöhnlich die vordere Pyramide p vor und häufig ist dieselbe ganz allein vorhanden. Die hintere Pyramide o und das Hemidoma r treten dagegen nur untergeordnet auf. Die Randflächen sind meistens gerundet, so dass die Messungsresultate schwanken um 1—2 Grad.

	Beobachtet:	Berechnet:
$p : p = (111) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$= 82^\circ\ 28'$	—
$p : c = (111) : (001)$	$= 66^\circ\ 50'$	—
$r : c = (\bar{1}01) : (001)$	$= 61^\circ\ 23'$	—
$o : c = (\bar{1}11) : (001)$	$= 69^\circ\ 8'$	$69^\circ\ 10'$.
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$=$ —	$84^\circ\ 9'$.

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Amidochromsaures Ammonium.

Das Ammoniumamidochromat wurde, wie oben beschrieben, nach der Heintze'schen Methode dargestellt. Nach längerem Einleiten des Ammoniaks färbte sich das Chlorochromat rot und nach dem Auslaugen mit Wasser und Eindampfen des Auszugs erhielt man die gesuchte Verbindung, die dann durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt wurde. Es blieb beim Ausziehen mit Wasser ein brauner, in Wasser unlöslicher Körper zurück, der später näher besprochen werden wird.

Eigenschaften: Das Salz hat eine gelbrote Färbung und löst sich in Wasser leicht unter einem eigenthümlichen knisterndem Geräusch. Aus concentrierten Lösungen scheidet es sich in gut ausgebildeten Krystallen aus. Die krystallographische Untersuchung des Herrn Dr. Fock ergab:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}0310 : 1 : 1{,}8243$$

$$\beta = 85^{\circ}\ 43'.$$

Beobachtet ferner:

$c = \{001\}oP$, $p = \{111\}-P$, $o = \{\bar{1}11\}+P$,
$s = \{101\}-\breve{P}\infty$ und $b = \{010\}\infty\breve{P}\infty$.

Die Krystalle sind tafelförmig nach der Basis und bis $1^1/_2$ mm dick und $2^1/_2$ mm lang, bezw. breit. Von den Randflächen herrscht in der Regel die vordere Hemipyramide vor, bisweilen erreicht aber auch die hintere Pyramide die gleiche Grösse. Das Hemidoma β und die Symmetrieebene b treten nur ganz untergeordnet auf. Beobachtet: Berechnet:

$p : c = (1\bar{1}1) : (001) =$	$65^{\circ}\ 56'$	—
$o : c = (\bar{1}11) : (001) =$	$69^{\circ}\ 48'$	—
$p : p = (111) : (1\bar{1}1) =$	$81^{\circ}\ 54'$	—
$s : c = (10\bar{1}) : (001) =$	$57^{\circ}\ 21'$	$57^{\circ}\ 19'$
$o : o = (\bar{1}11) : (111) =$	$84^{\circ}\ 39'$	$84^{\circ}\ 42'$.

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Durch die Basis treten optische Axen nicht aus.

Analyse: Die Substanz wurde mit Kalilauge in einem Kolben gekocht und das übergehende Ammoniak in Salzsäure aufgefangen. Nach Zusatz von Platinchlorid, Eindampfen bis zur Syrupdicke und Aufnahme des Rückstandes mit Aetheralkohol wurde das zurückbleibende Platinammoniumchlorid als solches gewogen.

Die Chromsäure bestimmte man in einem anderen Teile der Substanz als Chromoxyd nach der Reduktion mit schwefliger Säure.

Bestimmung des Ammoniaks:

Angewandte Substanz: 1,4720 g.
Gefunden: 4,6995 g. $(NH_4)_2PtCl_6$
entspricht: 0,3599 NH_3.

Bestimmung des Chroms:

Angewandte Substanz: 1,5070 g.
Gefunden: 0,9075 g. Cr_2O_3
entspricht: 1,1922 g. CrO_3.

Berechnet für $(NH_4)(NH_2)CrO_3$:		Gefunden:
NH_3	25,37	24,45
CrO_3	74,63	79,09
	100,00	103,54.

Amidochromsaures Lithium.

Das amidochromsaure Lithium wurde aus dem chlorchromsauren Salz gleichfalls nach der oben beschriebenen Methode erhalten. Auch hier fand sich beim Auslaugen der Reaktionsmasse ein braunes in Säuren und Alkalien lösliches, später noch zu erwähnendes Nebenprodukt.

Eigenschaften: Lithiumamidochromat ist von purpurroter Färbung, seine Krystalle lassen sich aus concentrierter ammoniakalischer Lösung in sehr gut ausgebildeten Formen gewinnen. In Wasser und Säuren ist es leicht löslich, bei gelindem Erhitzen schmilzt es leicht. Seine krystallographische Untersuchung ergab Herrn Dr. Fock Folgendes:

Krystallsystem: assymmetrisch.

$a : b : c = 0{,}5578 : 1 : 0{,}5\ 48$

$A = 81^0\ 46'.\quad \alpha = 81^0\ 56'$

$B = 91^0\ 57'.\quad \beta = 91^0\ {}^1/_2{}'$

$C = 83^0\ 17'.\quad \gamma = 83^0\ 29^1/_2{}'.$

Beobachtet wurde ferner:

$b = \{010\}\infty\overset{\cup}{P}\infty$, $c = \{001\}0P$, $a = \{100\}\infty\bar{P}\infty$,

$m = \{110\}\infty P'$, $q = \{011\}_1\overset{\cup'}{P}\infty$, $l = \{0\bar{2}1\}2'\overset{\cup}{P}_1\infty$

und $\{0\bar{1}1\}'P_1\infty$.

Die Krystalle sind prismatisch nach der Vertikalaxe und bis 3 mm lang, 1 mm dick. Von den Flächen der Prismazone herrscht regelmässig das Brachypinacoid b vor, während das Makropinacoid a häufig nur untergeordnet erscheint. Die Endflächen c, q und l zeigen meistens unter einander die gleiche Grösse und treten an allen Krystallen auf. Das linke Brachydoma t wird dagegen nur an einem einzigen Individuum in minimaler Ausdehnung beobachtet.

	Beobachtet:	Berechnet:
$a : b = (100) : (0\bar{1}0)$	$= 83^0\ 17'$	—
$b : c = (010) : (001)$	$= 81^0\ 46'$	—
$a : c = (100) : (001)$	$= 88^0\ 3'$	—
$b : m = (010) : (110)$	$= 65^0\ 48'$	—
$b : q = (010) : (011)$	$= 67^0\ 15'$	—
$c : m = (001) : (110)$	$= 87^0\ 45'$	$87^0\ 33'$
$q : a = (011) : (\bar{1}00)$	$= 88^0\ 20'$	$88^0\ 20'$
$q : m = (011) : (110)$	$=$ —	$80^0\ 1'$
$l : b = (0\bar{2}1) : (010)$	$= 38^0\ 16'$	$38^0\ 9'$
$l : a = (0\bar{2}1) : (100)$	$= 84^0\ 11'$	$84^0\ 6'$
$l : m = (0\bar{2}1) : (\bar{1}10)$	$= 72^0\ 0'$	$71^0\ 48'$
$t : b = (0\bar{1}1) : (0\bar{1}0)$	$=$ ca. $54^1/_2{}^0$	$54^0\ 40^1/_2{}'$
$t : a = (0\bar{1}1) : (100)$	$=$ —	$85^0\ 18^1/_2{}'$

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach dem Brachypinakoid b. Durch das Brachypinakoid b tritt eine optische Axe aus und zwar scheinbar um ca. 18^0 geneigt gegen die zugehörige Normale.

Analyse: Die Chromsäure wurde nach Zusatz von Schwefelsäure und Reduktion mit schwefliger Säure in Form von Chromoxyd bestimmt, das Filtrat, in dem Lithium jetzt als Sulfat enthalten war, geradezu eingedampft und der Rückstand nach gelindem Glühen zur Wägung gebracht.

In einem anderen Teile der Substanz trieb man in gewöhnlicher Weise das Ammoniak mit Natronlauge aus und bestimmte dasselbe nach Auffangen in Salzsäure als Platin-Salmiak.

Die ersten Analysen, die mit dem Salze angestellt wurden, führten zu keinem übereinstimmenden Resultate. Als Grund ergaben sich kleine je nach Darstellung wechselnde Beimengungen von noch unzersetztem Chlorochromat. Erst durch sehr häufiges Umkrystallisieren liessen sich diese hartnäckig dem Salze anhaftenden Verunreinigungen beseitigen. Die

Analyse des reinen Produktes ergab dann genau die auf die Formel

$$Li(NH_2)CrO_3$$

stimmende Zusammensetzung.

Bestimmung der Chromsäure und des Lithiums:

Angewandte Substanz: 0,4965 g.
Gefunden: 0,3407 g. Cr_2O_3
„ 0,1615 g. Li_2SO_4,
entspricht: 0,4476 g. CrO_3
„ 0,02055 g. Li.

Bestimmung des Ammoniaks:

Angewandte Substanz: 0,4310 g.
Gefunden: 0,7963 g. $(NH_4)_2PtCl_6$
enthält: 0,0574 g. NH_2.

Berechnet für $LiNH_2CrO_3$:		Gefunden:
Li	5,16	4,12
NH_2	12,45	13,32
CrO_3	82,49	82,08
	100,00	99,52.

Amidochromsaures Magnesium — chlorchromsaures Magnesium.

Die Darstellung des amidochromsauren Magnesiums war durch den starken Wassergehalt des krystallisierten Chlorochromats mit grossen Schwierigkeiten verknüpft. Es musste, da bei Anwendung wasserhaltigen Salzes ebenso Zersetzung eintritt, als wenn man wasserhaltigen Aether angewendet hätte, zuerst eine vollständige Entfernung des Krystallwassers angestrebt werden. Die Substanz wurde in fein zerriebenem Zustand über Chlorcalcium und dann über concentrierte Schwefelsäure gebracht, und man überzeugte sich durch ständig wiederholte Wägungen von dem Fortgange der Trocknung.

Stetig nahm das Gewicht ab, und trotzdem die Verbindung ca. $^1/_2$ Jahr im Exsiccator, zuletzt im Vacuum, verweilt hatte, war noch nicht sämmtliches Wasser entwichen. Während dieser Zeit hatte sich die Masse braun gefärbt und war zu einem Kuchen zusammengebackt, jedoch ohne dass Chlor oder Chromacichloriddämpfe sich gebildet hätten. Mit diesem möglichst von Wasser befreiten Rückstand wurde endlich der Versuch der Ueberführung in Amidochromat angestellt.

Die Reaktion vollzog sich genau wie bei den früheren Darstellungen der Amidochromate. Der nach Beendigung der Einwirkung des Ammoniaks verbleibende gelbgefärbte Rückstand wurde mit Wasser ausgelaugt und mehrmals umkrystallisiert. Bei der Analyse ergab sich jedoch, dass neben Ammoniak auch Chlor noch vorhanden war. Auch einige neue Darstellungen dieses Körpers lieferten jedesmal eine krystallisierte Verbindung, die auch stets wieder Chlor enthielt.

Es scheint hier eine Doppelverbindung von Magnesiumamidochromat mit Magnesiumchlorochromat vorzuliegen; die zahlreichen mit aus den verschiedensten Darstellungen stammenden Körpern aufgeführten Analysen gaben aber zu schwankende Resultate, als dass zur Aufstellung einer Formel für die Verbindung geschritten werden könnte.

Es ist mir also, trotz vieler Bemühungen, nicht gelungen, das reine Amidochromat des Magnesiums zu erhalten.

Mit noch geringerem Erfolge war der Versuch zur Darstellung eines „Zinkamidochromats" verbunden. Das Zinkchlorochromat enthält noch mehr Wasser als das Magnesiumsalz und zeigt dazu noch in stärkerem Grade hygroskopische Eigenschaften. Seine Entwässerung durch Hinstellen über wasserentziehende Mittel gelang nicht, da es sich bei jedem diesbezüglichen Versuche unter Chlorentwickelung zersetzte. Trotzdem wurde der wenn auch wenig aussichtsvolle Versuch gemacht, das noch wasserhaltige Salz in das Amidochromat überzuführen. Beim Zusatz von Aether entstand jedoch sofort eine braune schmierige Masse, die sich auch nach längerem Einleiten von Ammoniak nicht veränderte.

Brachte man dieses Endprodukt unter den Exsiccator, so liess sich dasselbe auch hier nicht wasserfrei erhalten, ebenso wenig gelang es, in verschiedenen Versuchen aus ihm krystallisierte Körper zu isolieren. Auf diesem Wege erscheint es demnach unmöglich, zum amidochromsauren Zink zu gelangen.

Darstellung von Amidochromaten durch Wechselzersetzung.

Es erschien von vorneherein nicht aussichtslos, im Gegensatze zu der direkten Ueberführung eines Chlorochromates in die entsprechende Amidoverbindung, einige Versuche anzustellen, letztere Körper zu gewinnen durch Wechselzersetzung zwischen einem Amidochromate und dem Salze einer anderen Säure. Als Ausgangspunkt für diese Versuche bot sich am ungezwungensten das Kaliumsalz der Amidochromsäure dar, zum Umsatz mit diesem erschienen die Verbindungen der Metalle mit der schwachen Essigsäure am geeignesten, um so mehr, als einige vorläufige Proben mit Salzen der Mineralsäuren nur negative Resultate geliefert hatten.

Es wurde also eine concentrierte, wässerige Lösung von Kaliumamidochromat in der Kälte zusammengebracht mit einer ebenfalls gesättigten Lösung des entsprechenden Acetats, und das Gemisch im Exsiccator der Verdunstung überlassen unter gleichzeitiger starker Abkühlung des Ganzen.

Man versuchte auf diese Art und Weise die Acetate von Magnesium, Zink, Mangan, Kupfer, Blei, Baryum, Strontium und Calcium zum Umsatz zu bringen. Bei den Acetaten von Magnesium, Zink und Mangan fiel allerdings aus der Lösung in der Kälte ein schön krystallisiertes Salz aus, bei der Untersuchung jedoch erwies sich dasselbe als amidochromsaures Kalium. Trotz der verschiedensten Wiederholungen, teilweise unter etwas abgeänderten Versuchsbedingungen, blieb das Resultat negativ. Bei dem Versuche mit Bleiacetat fiel sofort ein gelber Niederschlag aus, welcher sich bei der Untersuchung aber als Bleichromat erwies. Ebenfalls bei An-

wendung der Acetate von Baryum, Strontium und Calcium erhielt man sofort eine Fällung der Chromate der betreffenden Elemente; beim Kupfersalz endlich schieden sich selbst nach längerem Stehen keine Krystalle aus.

Ein Metall, das Quecksilber, bot, bei seiner bekannten Neigung zur Bildung komplicierterer ammoniakalischer Verbindungen, von vorneherein mehr Aussicht auf Gewinnung des entsprechenden Amidochromsäure-Salzes.

In der That entstand beim Zusammenbringen der kalten konzentrierten, mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Kaliumamidochromat und Quecksilberacetat sofort ein rotgelber Niederschlag, der, auf porösen Thonplatten getrocknet, sich als ammoniakhaltig erwies.

Wie die nachfolgende Analyse zeigt, ist derselbe jedoch nicht das normale amidochromsaure Salz, vielmehr enthält es einen Ueberschuss von Quecksilber, ist also als eine basische Verbindung anzusehen. Dies Verhalten scheint nicht auffällig bei der stets hervortretenden Neigung des Quecksilbers, solche basische Verbindungen zu bilden; die hier vorliegende wechselte darum auch, wie vorauszusehen, bei verschiedenen Darstellungen im Quecksilbergehalt, allerdings in nicht zu weiten Grenzen. Ich gebe nachstehend eine Analyse, die als Mittel der zahlreich angestellten bezüglichen Untersuchungen dienen kann, und die auf die Formel $Hg_3(CrO_3)_2NH_2$, welcher allerdings nach obigen Ausführungen nur ein bedingter Wert zukommen kann, hindeutet.

Bestimmung des Quecksilbers:

Das Quecksilber wurde als Quecksilbersulfid gefällt und gewogen.

Im Filrat wurde auf die gewöhnliche Weise Chrom als Chromoxyd bestimmt. In einer anderen Menge erfolgte die Bestimmung des Ammoniaks als Platinsalmiak.

Angewandte Substanz: 2,0830 g.
Gefunden: 1,6225 g. HgS
„ 0,3840 g. Cr_2O_3.
entspricht: 1,3987 g. Hg
„ 0,5044 g. CrO_3.

Bestimmung des Ammoniaks:

Angewandte Substanz: 1,4365 g.
Gefunden: 0,3195 g. $(NH_4)_2PtCl_6$
entspricht: 0,0245 g. NH_3

Theorie für $Hg_3(CrO_3)_2NH_2$:		Versuch:
Hg	73,44	73,42
CrO_3	24,60	24,22
NH_2	1,96	1,71
	100,00	99,35

Es fand sich dann gelegentlich einiger weiterer Versuche, dass die amidochromsauren Salze, insbesondere das Kaliumamidchromat mit Magnesiumsulfat Doppelsalze bilden, welche sich durch sehr gut ausgebildete Krystalle vorteilhaft auszeichnen. Eines dieser Salze, das Doppelsalz von Kaliumamidochromat mit Magnesiumsulfat wurde von mir in grosser Menge dargestellt. Dasselbe war von hellgelber Farbe, leicht löslich, und, wie bereits erwähnt, von ausgezeichneter Krystallisationskraft. Von der Darstellung und genauen Untersuchung weiterer entsprechender Doppelverbindungen war ich vorläufig genötigt, Abstand zu nehmen.

Nebenprodukte bei der Ueberführung der Chlorochromate in die Amidochromate.

Wie schon bei Beschreibung des Darstellungsverfahrens des Kaliumamidochromates angeführt, erhielt Heintze hierbei ein braunes in Wasser und Aether unlösliches Pulver als Nebenprodukt. Dasselbe löste sich in Säuren und Alkalien mit grüner Farbe und lieferte bei verschiedenen Analysen kein bestimmtes Resultat. Als muthmassliche Zusammensetzung desselben nimmt Heintze eine der Formel $Cr_2O_3H_2N$ nahekommende an.

Aehnliche Zersetzungsprodukte erhielt ich bei der Darstellung der Amidochromate von Ammonium und Lithium. Ebenfalls von chokoladebrauner Farbe lösten sich diese Körper in Wasser nicht, gaben mit Kalilauge in der Hitze starke Ammoniak-Entwicklung und lieferten mit Säuren und Alkalien grüngefärbte Lösungen.

Aber gerade wie Heintze gaben auch mir die Analysen dieser schon durch ihre äusseren Eigenschaften wenig Vertrauen auf Einheitlichkeit einflössenden Körper stets schwankende Resultate. Von Anführung der zahlreichen Analysen und Aufstellung einer Formel nehme ich deswegen Abstand; es möge genügen, hier anzuführen, dass diese Verbindungen stets neben Chromsäure und Ammoniak das betreffende Element Kalium oder Lithium enthalten, nicht aber, wie ich mich häufig überzeugen konnte, noch unzersetzte Chlorochromate.

Vorliegende Arbeit wurde im Laufe des Sommer- und Wintersemesters 1892/93 im Laboratorium des II. chemischen Instituts der Universität Berlin angefertigt. Dem Leiter desselben, Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. Landolt, der mich während des ganzen Verlaufes derselben in freundlichster und zuvorkommendster Weise mit seinem Rate unterstützt hat, sei es mir verstattet, auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Gleichzeitig gestatte ich mir auch Herrn Dr. Schmitz-Dumont in Tharand für seine gütigste Unterstützung den herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn Professor Dr. Michaelis sei hiermit für sein liebenswürdiges Entgegenkommen während meines Aufenthalts in Rostock der gebührende Dank ausgedrückt.